

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-102232

(43)Date of publication of application : 18.04.1995

(51)Int.Cl.

C09J163/00
C09J125/08
C09J151/08
// C08G 59/20

(21)Application number : 05-252988

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 08.10.1993

(72)Inventor : KISHI MASAO
KATO ISAO
NAGATA KATSURA

(54) HARDENABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE OF WATER-BASE EMULSION TYPE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve adhesive properties by compounding an emulsion of an epoxy-modified acrylic resin having a core/shell structure with specified amts. of a curative for an epoxy resin and an alkali metal carbonate or hydroxide.

CONSTITUTION: Emulsion particles for cores are formed by dissolving an epoxy resin in a monomer for cores such as an arom. vinyl or an unsatd. carboxylic ester, emulsifying the resulting soln., and polymerizing the monomer in water in the presence of a polymn. initiator. An emulsion of an epoxy-modified acrylic resin comprising cores with a Tg of -40 to +60° C and shells with a Tg of -60 to -10° C and contg. 1-30wt.% (based on the solid content) epoxy resin is obtd. by emulsifying a monomer for shells such as an arom. vinyl or an acrylic amide compd. and reacting the resulting emulsion with the above-formed emulsion particles. The objective adhesive is prepd. by compounding 100 pts.wt. (based on the solid content) emulsion of the epoxy-modified acrylic resin formed as above with 1-30 pts.wt. curative for an epoxy resin and 0.05-5 pts.wt. alkali metal carbonate or hydroxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3347425

[Date of registration] 06.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-102232

(43)公開日 平成7年(1995)4月18日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 9 J 163/00 | J F P | | | |
| 125/08 | J C N | | | |
| 151/08 | J D H | | | |
| // C 0 8 G 59/20 | N H W | | | |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平5-252988 | (71)出願人 | 000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 |
| (22)出願日 | 平成5年(1993)10月8日 | (72)発明者 | 岸 正夫 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 加藤 勲 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 永田 桂 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内 |

(54)【発明の名称】 水性エマルジョン型粘接着剤

(57)【要約】 (修正有)

【構成】コア層がT_g-40~+60℃の芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸エステル、アミド基を有する単量体及びエポキシ樹脂の共重合体で、シェル層がT_g-60~-10℃の芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸エステルとカルボキシル基を有する単量体、水酸基を有する単量体及びアミド基を有する単量体との共重合体(固形分として)100重量部、エポキシ樹脂用硬化剤を1~30重量部、アルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属水酸化物を0.05~5重量部配合して成る水性エマルジョン型粘接着剤。

【効果】乾燥直後の被膜は強粘着性を示し接着物は、高度の接着力を発現し、従来の感圧接着剤では得られない接着力及び耐熱性等の性能が得られる事から、住設、自動車内装材、弱電部材の接着を始めとして、粘着ラベル及び粘着テープ等の粘着加工材料の粘着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コア層が芳香族ビニルモノマー、不飽和カルボン酸エステルモノマー、アミド基を有するアクリルモノマー及びエポキシ樹脂の共重合体で、シェル層が芳香族ビニル系モノマー、不飽和カルボン酸エステルモノマー、水酸基を有するアクリルモノマー、アミド基を有するアクリルモノマー及びカルボキシル基を有するアクリルモノマーの共重合体である、コア-シェル構造を有するエポキシ変性アクリルエマルジョン (a) の固形分 100 重量部に、エポキシ樹脂用硬化剤 (b) を固形分として 1～30 重量部、アルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属水酸化物 (c) を固形分として 0.05～5 重量部配合してなる水性エマルジョン型粘着剤。

【請求項 2】 エポキシ変性アクリルエマルジョン (a) が、エマルジョンの固形分 100 重量部中に 1～30 重量部のエポキシ樹脂を共重合したものであることを特徴とする請求項 1 記載の水性エマルジョン型粘着剤。

【請求項 3】 エポキシ変性アクリルエマルジョン (a) のガラス転移温度が、-50～+10℃の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の水性エマルジョン型粘着剤。

【請求項 4】 エポキシ変性アクリルエマルジョン (a) のコア層のガラス転移温度が-40～+60℃、シェル層のガラス転移温度が-60～-10℃の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の水性エマルジョン型粘着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は壁材、床材、断熱材、天井材等建築資材の接着、自動車内装材料の接着、冷蔵庫等の弱電部材の断熱材等を接着貼り合わせる接着剤、及び永久粘着ラベル又は粘着テープを作成する粘着剤に関する。更に詳しくは、水分飛散後の接着剤被膜が初期段階では強粘着性を呈し、種々の基材に低い圧力で容易に接着する感圧接着性を示し、経時により徐々に接着力が高まる機構を有する水性エマルジョン型粘着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、これ等分野で用いられてきた接着剤は、ほぼ永久的に粘着性を呈する感圧接着剤であった。例えば天然ゴム、クロロプレンゴム、イソブチレンゴム、低分子量のアクリル樹脂等を主成分とし、石油樹脂、ロジン系樹脂、フェノール系樹脂等の粘着付与樹脂の混合物を有機溶剤に溶解した溶剤型感圧接着剤が一般的であったが、昨今の有機溶剤の環境公害等の問題から、一部の分野でアクリルエマルジョン及び合成ゴムラテックスを主成分とした、水性エマルジョン型感圧接着剤が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 溶剤型感圧接着剤につ

いては有機溶剤による環境公害及び火災等の危険性問題があり、これ等接着剤を用いる建築資材、自動車内装材、弱電部材及び粘着加工産業の動向としては、急速に水性エマルジョン型へ転換される気運にある。しかしながら、これ等溶剤型及び水性エマルジョン型感圧接着剤は、強粘着性を有することから初期接着には優れるものの、粘着性が永久的に持続し強い接着力を得ることは期待できず、特に耐熱性に関しては最高でも 50～60℃が限界と言う問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、環境公害及び火災等の問題と、感圧接着剤の最大の欠点である接着力及び耐熱性付与を目的として鋭意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂を芳香族ビニル系モノマー、不飽和カルボン酸エステルモノマー及びアミド基を有するアクリルモノマーと共重合したエマルジョン粒子を形成せしめた後、引き続き外側を芳香族ビニル系モノマー、不飽和カルボン酸エステルモノマー、水酸基を有するアクリルモノマー、アミド基を有するアクリルモノマー及びカルボキシル基を有するアクリルモノマーを共重合した、Tg が-50～+10℃の、いわゆるコア-シェル構造のエポキシ変性アクリルエマルジョンの乾燥被膜が強い粘着性を呈し、長期間の貯蔵に於いて粘度変化がなく、このエマルジョンにアミン、ポリアミドに代表されるエポキシ樹脂用硬化剤及び炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸塩もしくは水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物を配合する事により、この粘着性は経時的に、又は高温に曝す事により徐々に消滅し、接着力、耐熱性を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 即ち本発明は次の通りである。

1. コア層が芳香族ビニル系モノマー、不飽和カルボン酸エステルモノマー、アミド基を有するアクリルモノマー及びエポキシ樹脂の共重合体で、シェル層が芳香族ビニル系モノマー、不飽和カルボン酸エステルモノマー、水酸基を有するアクリルモノマー、アミド基を有するアクリルモノマー及びカルボキシル基を有するアクリルモノマーの共重合体である、コア-シェル構造を有するエポキシ変性アクリルエマルジョン (a) の固形分 100 重量部に、エポキシ樹脂用硬化剤 (b) を固形分として 1～30 重量部、アルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属水酸化物 (c) を固形分として 0.05～5 重量部配合してなる水性エマルジョン型粘着剤。
2. エポキシ変性アクリルエマルジョン (a) が、エマルジョンの固形分 100 重量部中に 1～30 重量部のエポキシ樹脂を共重合したものであることを特徴とする請求項 1 記載の水性エマルジョン型粘着剤。
3. エポキシ変性アクリルエマルジョン (a) のガラス転移温度 (以下 Tg と略称する) が、-50～+10℃の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の水性エマルジョン型粘着剤。

4. エポキシ変性アクリルエマルション (a) のコア層の Tg が $-40 \sim +60^{\circ}\text{C}$ 、シェル層の Tg が $-60 \sim -10^{\circ}\text{C}$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の水性エマルション型粘着剤。

【0006】本発明のコアシェル構造を有するエポキシ変性アクリルエマルション (a) (以下 EPAE と略称する) は、次のようにして得られる。まず、コア層に用いる各種モノマー中にエポキシ樹脂を溶解せしめた混合モノマーを、予め用意した界面活性剤入り蒸留水中に、室温で攪拌しながら徐々に添加し、いわゆるプレ乳10 化モノマーを作成する。次いで、攪拌機及びコンデンサー付きフラスコに蒸留水及び界面活性剤を仕込み、窒素置換し 70°C に昇温後、重合開始剤を投与し、前記プレ乳化モノマーを一定時間かけて滴下し、滴下終了後同温度下で、残存モノマーを反応させることにより、コアーとなるエマルション粒子を形成させる。引き続き、予めシェル層に用いる各種モノマーを上記コア層の場合と同様にして乳10 化モノマーとしたものを、前記フラスコ内に一定時間かけて滴下し、残存モノマーを前記同様反応させることにより、先のコアー粒子が被覆され、コアーシェル構造となる。反応終了後 40°C 以下まで冷却し、アンモニア水で PH を $6 \sim 9$ に調整し、 100 メッシュ金網でろ過することにより本発明に用いる EPAE が得られる。

【0007】EPAE の乳10 化重合に用いる芳香族ビニル系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、不飽和カルボン酸エステルとしてはメチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、イソブチルメタアクリレート、tert-ブチルメタアクリレート、酢酸20 ビニル、アクリロニトリル、エチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、ラウリルメタアクリレート等の炭素数 $4 \sim 12$ のアルキル基を有するアクリル酸又はメタアクリル酸エステルがあげられるが、中でも経済性、乳10 化重合のし易さからスチレン又は酢酸ビニルと n-ブチルアクリレートの組合せが好ましい。

【0008】アミド基を有するモノマーとしてはアクリルアミド、メタアクリルアミド、マレイミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-イソプロポキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-イソブトキシメチルアクリルアミド、N-オクチロキシメチルアクリルアミド、N-カルボキシメチレンオキシメチルアクリルアミド等があげられ、中でも接着力、耐水性、耐温水性等からメタアクリルアミド又は N-メチロールメタアクリルアミドが好ましい。

【0009】カルボキシル基を有するモノマーとしてはアクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、マレイン20

酸、フマル酸等があげられ、中でも乳10 化重合時の安定性、機械的及び化学的安定性からアクリル酸又はメタアクリル酸が好ましい。水酸基を有するモノマーとしてはヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等があげられ、中でもエポキシ樹脂用硬化剤配合後の安定性よりヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。

【0010】エポキシ樹脂としてはビスフェノール A 型とエピクロルヒドリンよりなるビス-エピ型、環状脂肪酸不飽和化合物と過酢酸よりなる環状脂肪酸型、フェノール樹脂とエピクロルヒドリンよりなるノボラック型、グリオキサールとフェノール及びエピクロルヒドリンよりなるテトラエポキシ型、ポリブタジエンと過酢酸よりなるポリブタジエン型、ハロゲン化ビスフェノール A とエピクロルヒドリンよりなるハロゲン化型、ビスフェノール A とエピクロルヒドリン及び酸化プロピレンよりなる側鎖型、その他ポリアルキレンエーテル型、エステル型、メチル置換型等があげられる。とりわけ他のモノマーとの乳10 化共重合性から、ビスフェノール A-エピクロルヒドリン型樹脂が好適であり、例えばエポキシ当量 $180 \sim 270$ 、粘度 $5 \sim 150$ ポイズのエポキシ樹脂が好ましい。

【0011】EPAE の固形分 100 重量部中のエポキシ樹脂の共重合割合は $1 \sim 30$ 重量部、より好ましくは $5 \sim 20$ 重量部の範囲である。 1 重量部より少ない場合、耐水性、耐温水性、耐熱性等に不備を生じ、 30 重量部より多い場合は、コア層の乳10 化重合時に安定性が得られず、製造上の問題を生ずる。EPAE の Tg は、 $-50 \sim +10^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-30 \sim +5^{\circ}\text{C}$ の範囲である。 -50°C より低い場合は粘着性に優れるが接着力に欠け、加熱もしくは経時させても接着力、耐熱性の向上が見られない。 $+10^{\circ}\text{C}$ より高い場合は、EPAE 乾燥被膜の粘着性に欠け初期接着力が発現されないことから接着力、耐熱性の向上も見られない。

【0012】ちなみに、本願発明で表現している Tg は、エポキシ樹脂を除いた全モノマーからの計算値を意味する。本発明の EPAE のコア層の Tg は $-40 \sim +60^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-20 \sim +40^{\circ}\text{C}$ の範囲である。 -40°C より低い場合は接着力及び耐熱性が得られず、 $+60^{\circ}\text{C}$ より高い場合は室温における EPAE の造膜性に欠け、粘着性に欠け接着力、耐水性に問題を生ずる。同じくシェル層の Tg については $-60 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-50 \sim -20^{\circ}\text{C}$ の範囲である。 -60°C より低い場合は加熱又は経時で接着力及び耐熱性の向上が見られず、 -10°C より高い場合は、EPAE 乾燥被膜の粘着性に欠け、十分な初期接着力が発現されず接着力、耐熱性の向上も見られない。EPAE のコア層及びシェル層に用いるモノマー類の重量比率は特に限定するものではないが、好ましいコアシェル構成比は $7/3 \sim 3/7$ の範囲である。

【0013】エポキシ樹脂用硬化剤（b）としては芳香族アミン、脂肪族アミン、複素環式変性アミン、ポリアミド等のアミン系、ポリサルファイド等のチオコール系及び酸無水物等があげられる。中でも、特に限定はしないが水性エマルジョンに混合する関係上、水で自由に稀釈可能なもの、又は水性エマルジョン化が可能なものが、配合のし易さ及び貯蔵中の安定性より好適である。

【0014】エポキシ樹脂用硬化剤の配合割合は、EPAEの固形分100重量部に対して、固形分として1～30重量部、より好ましくは5～15重量部の範囲である。1重量部より少ない場合、EPAE乾燥被膜は加熱又は経時させても硬化が進行せず接着力、耐熱性等が十分に発揮されず、30重量部より多い場合は接着剤の臭気、皮膚障害、黄変、固形分低下、更には過剰のエポキシ硬化剤が可塑効果を示し、接着力を低下させ本発明の目的とする接着力、耐熱性等の向上が見られない。

【0015】アルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属水酸化物（c）としては例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物があげられる。これらアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属水酸化物（以下アルカリ金属塩と略称する）を用いることにより、EPAE乾燥被膜の粘着性は比較的短時間で消滅し接着力を発現するが、この粘着性の消滅は、EPAE中のカルボキシル基とのキレート化反応による硬化に基づくものと推測される。アルカリ金属塩の配合割合は、EPAEの固形分100重量部に対し0.05～5重量部の範囲である。好ましくは0.5～2重量部の範囲であり、配合時の添加ショックによるEPAEの凝集物発生を防止する目的で20%程度の水溶液として用いると良い。0.05重量部より少ない場合、EPAE乾燥被膜の粘着性消滅までに時間を要し、5重量部より多い場合はEPAEの固形分の低下につながると同時に、耐水性が低下し問題となる。

【0016】以上のように、本発明のEPAEとエポキシ樹脂用硬化剤及びアルカリ金属塩とから成る水性エマルジョン型粘着剤は、エマルジョン粒子中にグリシジル基と反応するカルボキシル基及びエポキシ樹脂用硬化剤が共存しているにもかかわらず、グリシジル基がシェ*

*ル層で保護された形状の粒子であるため、長期間の貯蔵安定性に優れ、乾燥被膜は強粘着性を呈し感圧接着剤としての機能を有している。この粘着性は加熱又は経時により徐々に消滅し、強い接着力、耐熱性、耐水性を発現する事から、建築資材、自動車内装材、弱電部材用接着剤、粘着加工材料用の粘着剤として実用価値は極めて高いものである。本発明の粘着剤には、所望の効果を阻害しない範囲で、増粘剤、分散剤、消泡剤、水、粘着付与樹脂、有機溶剤、可塑剤、着色剤、有機系増粘剤、凍結防止剤、PH調整剤、シランカップリング剤等を併用することもできる。

【0017】

【実施例】以下に、本発明を製造例、実施例及び比較例をあげて説明する。例中、特に指定のない限り部及び%は重量基準による。

【0018】実施例1～9

表-1に示す組成割合のコアー及びシェル層用の混合モノマー100部と連鎖移動剤の混合物を予め計量し、蒸留水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5部中に、攪拌しながら滴下し、プレ乳化モノマーとした。別途、1リットルフラスコに蒸留水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.2部を仕込み、窒素シール下で攪拌しながら70℃に昇温後、0.5部の過硫酸カリウムとエマルジョンの種とすべく、nブチルアクリレートとメチルメタアクリレート及びヒドロキシエチルメタアクリレートの1:1:1の割合の混合モノマー0.5部を仕込み、20分反応させエマルジョン粒子の核を形成させた。次いで、前記コアー用プレ乳化モノマーを3時間かけて連続滴下し、滴下終了後2時間、残モノマーを反応させた。引き続きシェル用乳化モノマーを、3時間かけ滴下し、残モノマー反応を同温度で3時間行った後、40℃以下に冷却しアンモニア水でPH7に調整し、固形分50%のEPAEを得た。本EPAE100部に対し表-1に示す割合のエポキシ樹脂用硬化剤と20%アルカリ金属塩の水溶液を配合後、100メッシュ金網でろ過し、本発明の水性エマルジョン型粘着剤を得た。

【0019】

【表1】

表-1 (水性エマルジョン型粘着剤の製造)

| モノマー組成 | | 実施例 | | | | | | | | |
|-------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| コアー | スチレン | 47 | ← | ← | ← | ← | ← | 58 | 43 | 23 |
| | 酢酸ビニル | 5 | ← | ← | ← | ← | ← | 5 | 5 | 5 |
| | n-ブタクリレート | 28 | ← | ← | ← | ← | ← | 18 | 30 | 50 |
| | メタクリルアミド | 2 | ← | ← | ← | ← | ← | 2 | 2 | 2 |
| | ヒドキシエチルメタクリレート | 0.1 | ← | ← | ← | ← | ← | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | エポキシ樹脂 | 20 | ← | ← | ← | ← | ← | 20 | 20 | 20 |
| | Tg (°C) | +27 | +27 | +27 | +27 | +27 | +27 | +47 | +20 | -17 |
| シェル | スチレン | 1.5 | ← | ← | ← | ← | 12 | 1.5 | 20 | 12 |
| | 酢酸ビニル | 1.5 | ← | ← | ← | ← | 5 | 1.5 | 5 | 5 |
| | n-ブタクリレート | 88 | ← | ← | ← | ← | 74 | 88 | 66 | 74 |
| | ヒドキシエチルメタクリレート | 5 | ← | ← | ← | ← | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | メタクリルアミド | 2 | ← | ← | ← | ← | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | アクリル酸 | 2 | ← | ← | ← | ← | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | ヒドキシエチルメタクリレート | 0.1 | ← | ← | ← | ← | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | Tg (°C) | -45 | -45 | -45 | -45 | -45 | -35 | -45 | -25 | -35 |
| トータルTg (°C) | | -18 | -18 | -18 | -18 | -18 | -18 | +2 | -5 | -18 |
| 硬化剤 | EB-5 ¹⁾ | 10 | | | 10 | 5 | 10 | 10 | 10 | 20 |
| | BB-1 ²⁾ | | 10 | | | | | | | |
| | TETA ³⁾ | | | 10 | | | | | | |
| 7% 金属塩 | 20% 炭酸水素ナトリウム | 2 | 2 | 2 | | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 |
| | 20% 水酸化ナトリウム | | | | 2 | | | | | |

1) カネ-NSC(株)、商品名エポキシBB-5 変性アクリル樹脂の50% 水溶液。

2) " " BB-1 変性脂肪酸アミンの45% エマルジョン。

3) トリエチレンジアミンの50% 水溶液。

【0020】実施例1～9で得た水性エマルジョン型粘着剤を、10×10cm角にカットした自動車内装材に用いられているレジンフェルト（糸屑に粉末フェノール樹脂を混合した物を熱プレスして得られたボード）に、エアースプレーガンを用い150g/m²塗布し、120℃熱風乾燥機で3分間乾燥させ透明な接着剤被膜とし、直ちにポリエステル不織布を、0.5Kg/cm²の圧力で15秒間冷圧プレスし、接着試料を作成した。本接着試料を

下記に示した方法で接着力を評価し、その結果を表-2に示した。

1) 初期接着力

接着試料を直ちに25mm幅に裁断し、接着5分経過後の接着力を23℃、湿度65%の恒温室で、インテスコ引張り試験機を用い180°方向の剥離試験に供し、Kg/25mm 当たりの接着力并表示すると共に、材破常態を観察し下記のごとく表示した。

A S ポリエステル不織布の界面から剥離
 A B ポリエステル不織布の材破
 C 接着剤の凝集剥離
 B S レジンフェルトの界面から剥離
 B B レジンフェルトの材破
 2) 常態接着力
 前記初期接着力測定に用いた試料を 23℃、湿度 65% の恒温室に 24 時間放置後、初期接着力同様に評価した。
 3) 耐熱接着力
 常態接着力に用いた試料と同試料を、90℃雰囲気中で 180° 方向の剥離試験を行い、結果を初期接着同様に*

表-2 (評価結果)

| 例 | 接着力評価 | | | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|----------|--------|--------|--------------------|
| | 初期 接着力 | 常態 接着力 | 耐熱 接着力 | 接着力立ち上がり | | | |
| | | | | 室温放置 (日) | | | 90℃/ 24時間 放置 |
| | | | | 3 | 7 | 14 | |
| 実施例 1 | 2.1 C | 2.3 C | 1.7 C | 2.5 C | 2.9 C | 4.0 BB | 4.2 BB |
| " 2 | 2.0 C | 2.2 C | 1.6 C | 2.4 C | 2.8 C | 3.8 BB | 4.1 BB |
| " 3 | 2.1 C | 2.3 C | 1.7 C | 2.6 C | 3.0 C | 4.0 BB | 4.2 BB |
| " 4 | 2.1 C | 2.3 C | 1.7 C | 2.5 C | 3.0 C | 4.0 BB | 4.2 BB |
| " 5 | 1.8 C | 2.0 C | 1.5 C | 2.2 C | 2.7 C | 3.5 C | 3.7 BB |
| " 6 | 2.3 C | 2.5 C | 2.0 C | 2.7 C | 3.2 C | 4.3 BB | 4.4 BB |
| " 7 | 2.1 C | 2.3 C | 1.8 C | 2.6 C | 3.2 C | 4.1 BB | 4.4 BB |
| " 8 | 1.5 AS | 1.7 C | 1.3 C | 2.1 C | 2.5 C | 3.3 BB | 3.5 BB |
| " 9 | 1.2 C | 1.4 C | 1.0 C | 1.8 C | 2.0 C | 2.7 C | 3.0 BB |
| 比較例 1 | 0.5 AS | 0.7 AS | 0.4 AS | 0.8 AS | 0.8 AS | 1.0 AS | 1.3 AS |
| " 2 | 1.8 C | 2.2 C | 0.3 C | 0.5 C | 0.5 C | 0.5 C | 0.7 C |
| " 3 | 0.6 C | 1.0 C | 0.8 C | 1.4 C | 1.6 C | 2.3 C | 2.7 AB |
| " 4 | 0.5 C | 0.6 C | 0.3 C | 0.9 C | 1.2 C | 1.5 C | 1.7 C |
| " 5 | 0.2 AS | 0.4 AS | 0.5 AS | 0.7 AS | 0.8 AS | 0.9 AS | 2.0 AS |

【0022】比較例 1

実施例 9 で用いたコアー及びシエル層モノマーを混合し、実施例 1 のコアー層同様の乳化重合方法に準じて E P A E を作成し、以下実施例 1 と同一のエポキシ樹脂用硬化剤及びアルカリ金属塩を配合し、実施例同様の評価を行いその結果を同様に示した。

比較例 2

* 示した。

4) 接着力立ち上がり

4-1) 室温放置

接着試料を室温 (25℃、湿度 70%) に放置し、経日毎に前記耐熱接着力試験に供し、結果を初期接着力同様に示した。

4-2) 高温放置

接着試料を 90℃熱風乾燥機中に 24 時間放置し、同温度で耐熱接着力試験に供し、結果を初期接着力同様に示した。

【0021】

【表 2】

実施例 1 の組成からエポキシ樹脂用硬化剤を除き、実施例 1 と同様に評価しその結果を同様に示した。

比較例 3

実施例 1 の組成からアルカリ金属塩を除き、実施例 1 と同様に評価しその結果を同様に示した。

比較例 4

50 実施例 9 で用いたコアー層モノマーのみを用い、初期仕

込みの蒸留水量を減量し実施例 1 のコア層同様の乳化重合方法に準じて固形分 50% の E P A E を作成し、以下実施例 1 と同様のエポキシ樹脂硬化剤及びアルカリ金属塩を配合し、実施例同様の評価を行いその結果を同様に示した。

比較例 5

実施例 1 のコア層モノマーをスチレン／酢酸ビニル／ n -ブチルアクリレート の重量比率を 65 部／5 部／8 部と変更した以外は実施例 1 と同一の組成とし、コア層 T g 70℃ とした E P A E を作成し、以下実施例 1 と同一のエポキシ樹脂用硬化剤及びアルカリ金属塩を配合し、実施例同様の評価を行いその結果を同様に示した。*

*【0023】

【発明の効果】 表 2 の評価結果で明らかな通り、本発明の水性エマルジョン型粘着剤は、乾燥直後の被膜は強粘着性を示し、低い圧力で十分接着可能な感圧性を具備しており、この粘着剤を用いた接着物は加熱又は経時により徐々に硬化反応が進行して粘着性が消滅し、高度の接着力を発現し、従来の感圧接着剤では得られない接着力及び耐熱性等の性能が得られることから、住設、自動車内装材、弱電部材の接着を始めとして、粘着ラベル、粘着テープ等の粘着加工材料用の粘着剤として、実用価値は極めて高いものである。